

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-294718  
(43)Date of publication of application : 09.11.1993

---

(51)Int.Cl. C04B 35/10  
B23B 27/14

---

---

(21)Application number : 04-129973 (71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP  
(22)Date of filing : 23.04.1992 (72)Inventor : KOYAMA TAKASHI  
NIHARA KOICHI

---

(54) ALUMINUM OXIDE-ZIRCONIUM OXIDE BASED SINTERED CERAMIC EXCELLENT IN TOUGHNESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> based sintered ceramic by mainly containing essentially Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprising primarily long crystal in the structure and ZrO<sub>2</sub> or partially stabilized ZrO<sub>2</sub>.

CONSTITUTION: In the aluminum oxide-zirconium oxide based sintered ceramic containing essentially aluminum oxide and one or both of zirconium oxide and partially stabilized zirconium oxide, aluminum oxide constituting the sintered ceramic comprises primarily the long crystal in the structure. The sintered ceramic exhibits drastically excellent toughness compared with the conventional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> based sintered ceramic. Thus, for example, at the time of using as a machining tool, the sintered ceramic exhibits excellent machinability for a long time without generating machining loss or chipping of cause in the case of using for the continuous machining of steel and even in the case of using for the intermittent machining of steel which requires high toughness.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.04.1995  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.06.1997  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 2910020  
[Date of registration] 09.04.1999  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 09-12083  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 17.07.1997  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-294718

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 4 B 35/10

B 2 3 B 27/14

識別記号

E 8924-4G

B 9326-3C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-129973

(22)出願日 平成4年(1992)4月23日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 小山 孝

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ

アル株式会社中央研究所内

(72)発明者 新原 皓一

大阪府枚方市香里ヶ丘9-7-1142 香里

合同宿舎

(74)代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 韌性のすぐれた酸化アルミニウム-酸化ジルコニウム系焼結セラミックス

(57)【要約】

【目的】 韌性のすぐれた $Al_2O_3-ZrO_2$ 系焼結セラミックスを提供する。

【構成】  $Al_2O_3$ と、 $ZrO_2$ および安定化 $ZrO_2$ のいずれか、または両方を主成分とする $Al_2O_3-ZrO_2$ 系焼結セラミックスにおいて、前記焼結セラミックスを構成する $Al_2O_3$ の主体を細長成長結晶とする。

図2代第写真

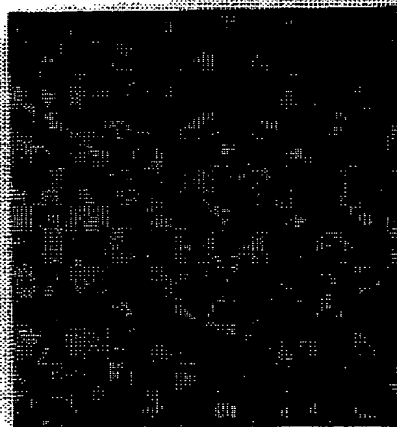


写真2

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化アルミニウムと、酸化ジルコニウムおよび部分安定化酸化ジルコニウムのいずれか、または両方を主成分とする酸化アルミニウム-酸化ジルコニウム系統結セラミックスにおいて、上記焼結セラミックスを構成する酸化アルミニウムの主体を、組織上細長成長結晶としたことを特徴とする韌性のすぐれた酸化アルミニウム-酸化ジルコニウム系統結セラミックス。

【請求項2】 上記焼結セラミックスにおける酸化ジルコニウムおよび部分安定化酸化ジルコニウムの含有量が5～30重量%であることを特徴とする上記請求項1記載の酸化アルミニウム-酸化ジルコニウム系統結セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、すぐれた韌性を有し、例えば切削工具として用いた場合に、鋼の連続切削は勿論のこと、特に高韌性が要求される鋼の断続切削に用いた場合にも切刃に欠損やチッピングなどの発生なく、すぐれた切削性能を発揮する酸化アルミニウム（以下、 $Al_2O_3$ で示す）-酸化ジルコニウム（以下、 $ZrO_2$ で示す）系統結セラミックスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば特公昭59-6274号公報に記載される通り、 $Al_2O_3$ と、 $ZrO_2$ 並びにこれに $MgO$ 、 $Y_2O_3$ 、および $CeO_2$ などのうちの1種以上を1～12モル%の割合で含有させてなる部分安定化 $ZrO_2$ のいずれか、または両方を主成分とし、かつ図2の走査型電子顕微鏡による組織写真に例示される微細組織をもった $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系統結セラミックスが知られており、これが切削工具として、主に鋼などの連続切削に用いられていることは良く知られるところである。

【0003】また、これらの従来 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系統結セラミックスが、上記公告公報にも記載される通り、原料粉末として、 $Al_2O_3$ 粉末、 $ZrO_2$ 粉末、および部分安定化 $ZrO_2$ 粉末などを用い、これら原料粉末を所定の配合組成に配合し、混合した後、所定形状の圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を、酸化性雰囲気中、1400～1800℃の温度に所定時間保持の条件で焼結し、さらに必要に応じて熱間静水圧プレス（HIP）処理を施すことによって製造されることも知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年の例えば切削加工の省力化、FA化、および汎用化に対する要求は厳しく、これに伴ない、連続切削および断続切削のいずれの切削も可能な切削工具が強く望まれているが、上記

2

の従来 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系統結セラミックスの場合、これを例えば鋼の断続切削に用いると、韌性不足が原因で切刃に欠損やチッピングが発生し易く、実用に供することができないのが現状である。

【0005】そこで、本発明者等は、上述のような観点から、韌性のすぐれた $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系統結セラミックスを開発すべく研究を行なった結果、 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系統結セラミックスを製造するに際して、原料粉末として用いられる $Al_2O_3$ 粉末に、あらかじめCa、Ba、およびSrの炭酸塩、硝酸塩、塩化物、および酸化物（以下、それぞれ $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、および $SrO$ で示す）のうちの1種以上の粉末と、酸化けい素（以下、 $SiO_2$ で示す）粉末およびSiアルコキシドのうちの1種以上とを、全体に占める重量割合で（以下、%はすべて重量%を示す）、それぞれ前者：0.02～2%、後者：0.02～1%の割合で配合し、混合した後、酸化性雰囲気中、600～1050℃の温度に所定時間保持の加熱処理を施した状態で（この場合、前記炭酸塩、硝酸塩、および塩化物はいずれも酸化物となるので、以下上記酸化物を含め、これらを総称して金属酸化物系化合物といい、またSiアルコキシドは $SiO_2$ となるので、以下 $SiO_2$ を含め、これらを総称して $SiO_2$ 系化合物という）、これに同じく原料粉末としての $ZrO_2$ 粉末および安定化 $ZrO_2$ 粉末のうちのいずれか、または両方を、同じく全体に占める割合で5～30%配合し、混合し、プレス成形などにより圧粉体などの成形体とし、この成形体を焼結すると、焼結時に、上記Ca、Ba、およびSrの酸化物と $SiO_2$ の共存作用で $Al_2O_3$ 結晶が細長く成長し、この結果得られた $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系統結セラミックスは、図1の走査型電子顕微鏡による組織写真に例示される通り、 $Al_2O_3$ の主体が細長成長結晶からなる組織をもつようになり、この細長成長 $Al_2O_3$ 結晶によってすぐれた韌性を具備するようになり、したがってこれを切削工具として用いた場合、鋼の連続切削は勿論のこと、高韌性が要求される鋼の断続切削にも、切刃に欠損やチッピングなどの発生がなく、長期に亘ってすぐれた切削性能を発揮するという研究結果を得たのである。

【0006】この発明は、上記の研究結果にもとづいてなされたものであって、 $Al_2O_3$ と、 $ZrO_2$ および安定化 $ZrO_2$ のいずれか、または両方を主成分とする $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系統結セラミックスにおいて、上記焼結セラミックスを構成する $Al_2O_3$ の主体を、組織上細長成長結晶としてなる韌性にすぐれた $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ 系統結セラミックスに特徴を有するものである。

【0007】

50

【実施例】つぎに、この発明の $Al_2O_3-ZrO_2$ 系焼結セラミックスを実施例により具体的に説明する。原料粉末として、いずれも $0.1 \sim 5 \mu m$ の範囲内の所定の平均粒径を有する、各種の金属酸化物系化合物粉末、 $SiO_2$ 粉末、 $Si$ アルコキシド、 $ZrO_2$ 粉末、 $Y_2O_3$ 、または $CeO_2$ 、含有の部分安定化 $ZrO_2$ 粉末、および $Al_2O_3$ 粉末を用意し、まず、これらの原料粉末のうちの金属酸化物系化合物粉末と $SiO_2$ 系化合物とを、 $Al_2O_3$ 粉末に表1～3に示される割合（全体に占める割合で示す）で配合し、ボールミルで72時間混合した後、大気中、同じく表1～3に示される条件で加熱処理を施し、ついでこれに同じく表1～3に示される割合（同じく全体に占める割合）で $ZrO_2$ 粉末および部分安定化 $ZrO_2$ 粉末を配合し、ボールミルで72時間湿式混合し、上記 $Si$ アルコキシドを用いた場合には水を添加して加水分解を行なわしめ、乾燥した後、 $1 \text{ ton/cm}^2$ の圧力で所定形状の圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を大気中、表1～3に示される温度に1時間保

持の条件で焼結することにより、JIS・SNGN120408のスローアウェイ形状をもった本発明 $Al_2O_3-ZrO_2$ 系焼結セラミックスで構成された切削工具（以下、本発明セラミックス切削工具という）1～23を製造した。また、靱性を評価する目的で、曲げ強度および破壊靱性値の測定用試験片も合わせて製造した。

【0008】さらに、比較の目的で、原料粉末として、上記の $Al_2O_3$ 粉末、 $ZrO_2$ 粉末、および安定化 $ZrO_2$ 粉末を用い、加熱処理を行わず、これらの原料粉末を直接表3に示される配合組成に配合し、かつ表3に示される温度で焼結する以外は同一の条件にて従来 $Al_2O_3-ZrO_2$ 系焼結セラミックスで構成された切削工具（以下、従来セラミックス切削工具という）1～4を製造した。この場合も曲げ強度および破壊靱性値測定用試験片を製造した。

【0009】

【表1】

種 別	配 合 制 合 (重量%)				加熱処理条件		結 晶 度 (°C)
	金属酸化物系化合物	SiO <sub>2</sub> 系化合物	ZrO <sub>2</sub> および/または安定化ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	温度 (°C)	保持時間 (時間)	
1	CaCO <sub>3</sub> : 0.02	SiO <sub>2</sub> : 0.02	ZrO <sub>2</sub> : 10	残	800	1	1600
2	BaCO <sub>3</sub> : 0.5	Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> : 0.5	安定化ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2モル%) 20	残	800	1	1600
3	SrCO <sub>3</sub> : 0.4	SiO <sub>2</sub> : 0.3	ZrO <sub>2</sub> : 20	残	800	1	1600
4	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 0.3	SiO <sub>2</sub> : 0.2	安定化ZrO <sub>2</sub> (CaO <sub>2</sub> : 12モル%) : 25	残	800	1	1430
5	Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 1	SiO <sub>2</sub> : 0.2	ZrO <sub>2</sub> : 15	残	800	1	1800
6	Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 0.5	SiO <sub>2</sub> : 0.2	安定化ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3モル%) : 10, ZrO <sub>2</sub> : 10	残	900	1	1600
7	CaO : 0.2	Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> : 0.4 Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> : 0.4	ZrO <sub>2</sub> : 20	残	600	1	1500
8	BaO : 1.5	SiO <sub>2</sub> : 0.3	ZrO <sub>2</sub> : 15	残	1050	2	1600
9	SrO : 0.3	SiO <sub>2</sub> : 0.2	ZrO <sub>2</sub> : 15	残	1050	2	1600

本 発 明 セ ラ ミ ッ ク ス 切 削 工 具

[0010]

[表2]

種 別	配 合 割 合 (重量%)				加熱処理条件		焼 度 (℃)
	金属酸化物系化合物	SiO <sub>2</sub> 系 化合物	ZrO <sub>2</sub> および/または 安定化ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	温 度 (℃)	保 持 時間 (時間)	
10	SrCl <sub>2</sub> : 2	SiO <sub>2</sub> : 0.5	ZrO <sub>2</sub> : 10	残	800	1	1700
11	BaCl <sub>2</sub> : 0.6	SiO <sub>2</sub> : 0.2	安定化ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2モル%) : 15	残	900	1	1500
12	CaCl <sub>2</sub> : 0.4	Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> : 1	ZrO <sub>2</sub> : 20	残	800	1	1600
13	CaCO <sub>3</sub> : 0.1, Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 0.1	SiO <sub>2</sub> : 0.2	ZrO <sub>2</sub> : 20	残	800	1	1600
14	BaCO <sub>3</sub> : 0.3, SrO : 0.2	SiO <sub>2</sub> : 0.2	安定化ZrO <sub>2</sub> (CeO <sub>2</sub> : 12モル%) : 20	残	800	1	1500
15	SrCO <sub>3</sub> : 0.2, BaCl <sub>2</sub> : 0.2	SiO <sub>2</sub> : 0.1, Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> : 0.5	ZrO <sub>2</sub> : 15	残	900	1	1800
16	Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 0.2, CaO : 0.2	SiO <sub>2</sub> : 0.2	ZrO <sub>2</sub> : 5	残	1000	2	1600
17	Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 0.2, SrCl <sub>2</sub> : 0.2	SiO <sub>2</sub> : 0.2	安定化ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3モル%) : 15	残	1000	1	1800
18	BaO : 0.2, CaCl <sub>2</sub> : 0.1	SiO <sub>2</sub> : 0.2	ZrO <sub>2</sub> : 20	残	800	2	1500

[0011]

40 【表3】

種別	配合割合 (重量%)				加熱処理条件		焼結温度 (°C)
	金属酸化物系化合物	SiO <sub>2</sub> 系化合物	ZrO <sub>2</sub> および/または安定化ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	温度 (°C)	保持時間 (時間)	
19 本発明セラミックス切削工具	CaCO <sub>3</sub> :0.1, CaO:0.1, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :0.1	SiO <sub>2</sub> :0.1	ZrO <sub>2</sub> :25	残	900	2	1500
20	SrCO <sub>3</sub> :0.2, BaCl <sub>2</sub> :0.2, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :0.1	SiO <sub>2</sub> :0.2	安定化ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :3モル%):5, ZrO <sub>2</sub> :20	残	800	1	1600
21	CaCO <sub>3</sub> :0.1, SrO:0.1, BaCl <sub>2</sub> :0.1, Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :0.1	SiO <sub>2</sub> :0.3	ZrO <sub>2</sub> :25	残	800	1	1500
22	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :0.2, SrO:0.2, Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :0.2	SiO <sub>2</sub> :0.3	ZrO <sub>2</sub> :20	残	800	2	1600
23	CaCO <sub>3</sub> :0.1, CaCl <sub>2</sub> :0.1, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :0.1	SiO <sub>2</sub> :0.2	ZrO <sub>2</sub> :30	残	800	1	1500
1 従来セラミックス切削工具	-	-	安定化ZrO <sub>2</sub> (CeO <sub>2</sub> :10モル%):5	残	-	-	1500
2	-	-	ZrO <sub>2</sub> :10	残	-	-	1500
3	-	-	安定化ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :3モル%):25	残	-	-	1500
4	-	-	ZrO <sub>2</sub> :20	残	-	-	1600

種 別		逃げ面摩耗幅 (mm)		曲 げ 強 度 (M P a)	破 壊 靱 性 値 (M P a m <sup>1/2</sup> )
		断 続 切 削	連 続 切 削		
本 発 明 セ ラ ミ ッ ク ス 切 削 工 具	1	0. 3 0	0. 2 7	8 0 0	5. 5
	2	0. 2 3	0. 2 0	7 0 0	6. 0
	3	0. 2 2	0. 1 8	7 1 0	6. 2
	4	0. 2 4	0. 1 9	8 3 0	5. 2
	5	0. 2 6	0. 1 7	8 0 0	5. 6
	6	0. 2 4	0. 2 0	7 2 0	5. 4
	7	0. 2 5	0. 2 1	1 0 0 0	5. 2
	8	0. 2 7	0. 1 9	8 0 0	5. 6
	9	0. 2 8	0. 1 7	8 2 0	5. 3
	1 0	0. 3 1	0. 2 6	7 0 0	5. 2
	1 1	0. 2 9	0. 2 5	8 6 0	5. 2
	1 2	0. 2 7	0. 2 6	7 2 0	5. 4
	1 3	0. 2 4	0. 2 0	7 1 0	5. 6
	1 4	0. 2 5	0. 1 9	8 0 0	5. 3
	1 5	0. 2 7	0. 2 1	8 0 0	5. 3

【0013】

【表5】



種 別		逃げ面摩耗幅 (mm)		曲 げ 強 度 (MPa)	破 壊 靱 性 値 (MPa <sup>1/2</sup> )
		断 続 切 削	連 続 切 削		
本 発 明 セ ラ ミ ッ ク ス 切 削 工 具	16	0.22	0.20	700	5.6
	17	0.24	0.21	825	5.4
	18	0.24	0.19	1050	5.7
	19	0.22	0.20	950	5.4
	20	0.25	0.21	710	5.8
	21	0.24	0.18	850	6.0
	22	0.23	0.19	750	5.7
	23	0.24	0.20	800	6.3
従 来 セ ラ ミ ッ ク ス 切 削 工 具	1	2分で切刃 欠損のため 使用壽命	0.24	450	3.2
	2	3分で切刃 欠損のため 使用壽命	0.20	550	3.8
	3	5分で切刃 欠損のため 使用壽命	0.21	650	4.0
	4	7分で切刃 欠損のため 使用壽命	0.19	600	4.3

【0014】ついで、この結果得られた各種のセラミックス切削工具について、

被削材：SCM440（硬さ：H<sub>c</sub> B180）、の2本縦溝付丸棒、

切削速度：400m/min.、

切込み：0.15mm、

送り：1mm/rev.、

切削時間：15分、

の条件での鋼の湿式断続切削試験、並びに、

被削材：SCM440

切削速度：300m/min.、

切込み：1.5mm、

送り：0.2mm/rev.、

切削時間：10分、

の条件での鋼の湿式連続切削試験を行ない、いずれの切削試験でも切刃の逃げ面摩耗幅を測定した。これらの測定結果を表4、5に示した。なお、表4、5には曲げ強度および破壊靱性値の測定結果も合せて示した。

【0015】さらに、図1および図2には、それぞれ本

発明セラミックス切削工具3および従来セラミックス切削工具4の走査型電子顕微鏡による組織写真（5000倍）を示した。

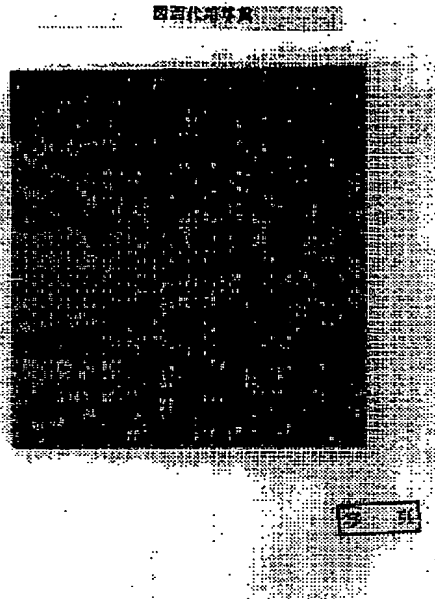
【0016】

【発明の効果】図1および図2に示される通り、本発明セラミックス切削工具が細長成長A1、O、結晶と塊状ZrO<sub>2</sub>、結晶を主体とした混合組織を示すのに対し、従来セラミックス切削工具は塊状A1、O、結晶と塊状ZrO<sub>2</sub>、結晶の混合組織を示し、両者は組織上相異なることが明白であり、これらの組織上の相異は靱性に現われ、表4、5に示される通り本発明セラミックス切削工具1～23は、従来セラミックス切削工具1～4に比して一段とすぐれた靱性をもつことが示されており、このことは、鋼の連続切削では同等の切削性能を示すものの、鋼の断続切削では、従来セラミックス切削工具1～4のいずれもが切刃に欠損が発生し、比較的短時間で使用壽命に至るのに対して、本発明セラミックス切削工具1～23は、いずれも切刃に欠損やチッピングの発生なく、すぐれた耐摩耗性を長期に亘って発揮することから

も明らかである。

【0017】上述のように、この発明の $Al_2O_3-ZrO_2$ 系統結セラミックスは、従来 $Al_2O_3-ZrO_2$ 系統結セラミックスに比して一段とすぐれた靱性をもつので、例えばこれを切削工具として用いた場合、鋼の連続切削は勿論のこと、高靱性が要求される鋼の断続切削などに用いても切刃に欠損やチッピングなどの発生な\*

【図1】



\*く、すぐれた切削性能を長期に亘って発揮するのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明セラミックス切削工具3の走査型電子顕微鏡による組織写真である。

【図2】従来セラミックス切削工具4の走査型電子顕微鏡による組織写真である。

【図2】

